

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001222109 A**

(43) Date of publication of application: **17.08.01**

(51) Int. Cl

**G03F 7/039**  
**C08F112/32**  
**C08G 8/04**  
**G03F 7/038**  
**H01L 21/027**

(21) Application number: **2000035665**

(22) Date of filing: **08.02.00**

(71) Applicant: **SONY CORP FUJITSU LTD**

(72) Inventor: **MATSUZAWA NOBUYUKI**  
**YANO EI**

(54) **EXPOSURE METHOD**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance the light transmittance of a resist layer and to enable microfabrication on a further minute level.

**SOLUTION:** When a resist layer is patterned in a prescribed shape by selective exposure with X-rays, vacuum UV, extreme-ultraviolet radiation or soft X-rays,

a high molecular material obtained by extending the  $\pi$  electron system of an aromatic ring in an aromatic ring-containing existing resist material is used as a high molecular material constituting the resist layer. The proportion of oxygen atoms to all the constituent atoms of the high molecular material is relatively reduced and the optical absorption of the entire high molecular material is suppressed.

**COPYRIGHT: (C)2001,JPO**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-222109

(P2001-222109A)

(43) 公開日 平成13年8月17日 (2001.8.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テグメント <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/039	5 0 1	G 0 3 F 7/039	5 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 112/32		C 0 8 F 112/32	5 F 0 4 6
C 0 8 G 8/04		C 0 8 G 8/04	
G 0 3 F 7/038	5 0 5	G 0 3 F 7/038	5 0 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-35665 (P2000-35665)

(22) 出願日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「超先端電子技術開発促進事業 (超先端電子技術開発促進事業)」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

(72) 発明者 松澤 伸行

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 露光方法

(57) 【要約】

【課題】 レジスト層の光透過率を向上し、これまで以上の極微細加工を可能とする。

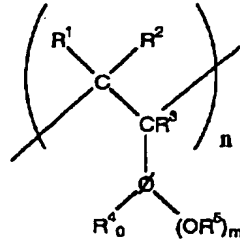
【解決手段】 X線、真空紫外線、極紫外線、軟X線のいずれかでレジスト層を選択的に露光して所定の形状にパターニングするに際し、レジスト層を構成する高分子材料として、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環のπ電子系をより拡張した高分子材料を用いる。これにより、高分子材料を構成する原子全体に占める酸素原子の割合が相対的に少なくなり、高分子材料全体の光学的な吸収が抑えられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 X線、真空紫外線、極紫外線、軟X線のいずれかでレジスト層を選択的に露光して所定の形状にパターンニングする露光方法において、  
上記レジスト層を構成する高分子材料として、芳香族環

を含む既存レジスト材料における芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張した高分子材料、下記化 1 に示される化合物、並びに下記化 2 に示される化合物のうち、少なくとも 1 つを用いることを特徴とする露光方法。

## 【化 1】



$\phi$  はベンゼン環以外の芳香族環又は複素環。

$n, m, 0$  は整数。

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  は水素原子、アルキル基

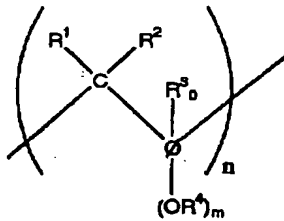
置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ハロゲン原子、

エーテル基、置換エーテル基、置換エステル等の

何れかであり、それぞれが異なってもよく、一部若しくは

全部が同じであっても良い。

## 【化 2】



$\phi$  はベンゼン環以外の芳香族環又は複素環。

$n, m, 0$  は整数。

$R^1, R^2, R^3, R^4$  は水素原子、アルキル基

置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ハロゲン原子、

エーテル基、置換エーテル基、置換エステル等の

何れかであり、それぞれが異なってもよく、一部若しくは

全部が同じであっても良い。

【請求項 2】 上記レジスト層を構成する高分子材料の露光波長域での線吸収係数を  $3.80 \mu\text{m}^{-1}$  以下とすることを特徴とする請求項 1 記載の露光方法。

【請求項 3】 上記露光波長が  $7 \text{ nm} \sim 16 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の露光方法。

【請求項 4】 上記露光は、縮小投影光学系を利用した縮小投影による露光であることを特徴とする請求項 1 記載の露光方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば半導体分野において極微細加工を行うための露光方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 例えば半導体の分野においては、半導体素子の高集積化に伴い、例えば  $0.1 \mu\text{m}$  以下の極微細パターンの加工を可能にする新たなプロセス技術の確立が急務となっている。

【0003】 微細パターンの加工には、いわゆるリソグラフィの技術が不可欠であり、露光波長の短波長化によ

り光学的な解像度を向上し極微細加工に対応するために、従来の水銀ランプやエキシマレーザによる紫外線に加えて、波長 7 nm ~ 16 nm 付近の極紫外線 (EUV: Extreme ultraviolet) を用いた新しい露光技術の開発が精力的に進められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記極紫外線 EUV の波長領域では、通常のレジスト材料はその光学的な吸収が大きく、照射した光がレジスト層の下部にまで到達せず、レジストパターンが劣化するという問題がある。

【0005】上記レジストパターンの劣化は、極微細加工の大きな妨げとなり、その改善が望まれる。

【0006】本発明は、かかる問題点を改善するために提案されたものであり、極紫外線 EUV の波長領域にお

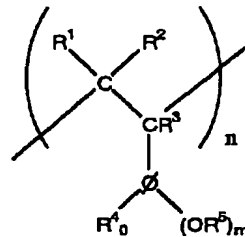
けるレジスト層の光透過率の問題を解消し、これまで以上の極微細加工が可能な露光方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明は、X線、真空紫外線、極紫外線、軟X線のいずれかでレジスト層を選択的に露光して所定の形状にパターニングする露光方法において、レジスト層を構成する高分子材料として、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環のπ電子系をより拡張した高分子材料、下記化3に示される化合物、並びに下記化4に示される化合物のうち、少なくとも1つを用いることを特徴とする。

【0008】

【化3】



... 構造式 (1)

φはベンゼン環以外の芳香族環又は複素環。

n, m, 0 は整数。

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> は水素原子、アルキル基

置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ハロゲン原子、

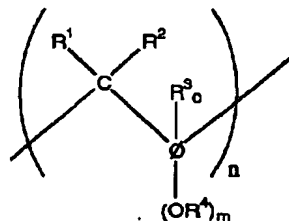
エーテル基、置換エーテル基、置換エステル等の

何れかであり、それぞれが異なってもよく、一部若しくは

全部が同じであっても良い。

【0009】

【化4】



... 構造式 (2)

φはベンゼン環以外の芳香族環又は複素環。

n, m, 0 は整数。

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> は水素原子、アルキル基

置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ハロゲン原子、

エーテル基、置換エーテル基、置換エステル等の

何れかであり、それぞれが異なってもよく、一部若しくは

全部が同じであっても良い。

【0010】なお、ここで既存レジスト材料とは、本願出願前に公知となっている全てのレジスト材料を指す。

【0011】通常、レジスト層を構成する高分子材料は、レジスト特性を発現するために酸素原子の存在が不可欠である。高分子材料の中で、照射光に起因して何らかの化学反応を起こし、照射部と未照射部の物性値の変化をもたらしてレジスト特性発現の起因となる部分は、エステル基、フェノール基、アルコール基、カルボキシル基等、必ず酸素を含む基である。

【0012】極紫外線EUVの波長領域においては、酸素の光学的な吸収は炭素や水素よりも大きく、高分子材料の光透過率を低下する原因となる。酸素原子一原子当たりの光学的な吸収は、炭素原子の約3倍、水素原子の約50～100倍と非常に大きい。

【0013】本発明では、レジスト層を構成する高分子材料は、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張している高分子材料、構造式(1)に示される $\phi$ がベンゼン環以外の芳香族環又は複素環、例えばナフタレン環等のベンゼン環より大きい構造を有する化合物、並びに構造式(2)に示される $\phi$ がベンゼン環以外の芳香族環若しくは複素環、例えばナフタレン環等のベンゼン環より大きい構造を有する化合物のうち、少なくとも1つである。従って、レジスト層を構成する高分子材料は、高分子材料を構成する原子に占める酸素原子の割合が相対的に少なくなり、高分子材料全体の光学的な吸収が抑えられる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した露光方法について、詳細に説明する。

【0015】本発明の露光方法は、例えば半導体素子における極微細パターンの加工に応用されるものであり、具体的には、基板上に感光作用を有するレジスト層を塗布形成する工程と、レジスト層をX線、真空紫外線、極紫外線、軟X線のいずれかで選択的に露光して感光させる工程と、レジスト層を現像によって所定のパターンにする工程とからなる。

【0016】露光用の露光波長としては、X線、真空紫外線、極紫外線、軟X線のいずれか任意の露光波長を使用することができるが、特に、波長7nm～16nmの極紫外線を使用することで、これまで以上の解像度の露光が可能となる。

【0017】露光に際しては、例えば、縮小投影光学系を利用した縮小投影による露光を行う。

【0018】上記レジスト層に使用する高分子材料は、例えばノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、アクリル樹脂、エステル基、カルボキシル基もしくはフェノール基を有するシロキサン樹脂、シルセスキオキサン樹脂、ポリシクロオレフィン樹脂等を基本骨格とするものである。

【0019】なお、これらの高分子材料は、ベンゼン環

等の芳香族環を含むことが多い。これは、これらの高分子材料が芳香族環を含む場合、レジスト材料のエッチング耐性がより良好となるからである。

【0020】上記基本骨格となる樹脂において、照射光に起因して何らかの化学反応を起こし、照射部と未照射部の物性値の変化をもたらしてレジスト特性発現の起因となる部分は、エステル基、フェノール基、アルコール基、カルボキシル基等、酸素を含む基である。

【0021】極紫外線EUVの波長領域での光学的な吸収は、例えば、7nmでは、 $Si > F > O > N > C > H$ 、10nm及び11nmでも $Si > F > O > N > C > H$ 、12nmでは $F > Si > O > N > C > H$ 、13nm及び16nmでは $F > O > N > C > Si > H$ の順に大きい。すなわち、酸素を含むことは、高分子材料の極紫外線EUVの波長領域における光学的な吸収の観点からは不利である。

【0022】そこで、本発明では、レジスト材料として用いる高分子材料の極紫外線EUVの波長領域での吸収を低下させるため、酸素原子に対する炭素原子及び水素原子の割合を増加させ、相対的に酸素原子を薄めてやることとする。

【0023】レジスト層を構成する高分子材料としては、上記基本骨格を有しており、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張した高分子材料、構造式(1)に示される化合物、並びに構造式(2)に示される化合物のうち、少なくとも1つを用いる。

【0024】具体的には、上記基本骨格を有しており、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張した高分子材料としては、例えば、ベンゼン環を含む既存レジスト材料のベンゼン環部をナフタレン環やアントラセン環等で置換したものが挙げられる。芳香族環の $\pi$ 電子系を拡張した高分子材料は、高分子材料を構成する原子に占める炭素原子及び水素原子の割合が増加している。

【0025】また、構造式(1)に示される化合物、並びに構造式(2)に示される化合物としては、 $\phi$ がベンゼン環以外の芳香族環若しくは複素環、例えばナフタレン環等のベンゼン環より大きい構造を有する化合物が挙げられる。

【0026】なお、構造式(1)に示される $\phi$ がベンゼン環であり、且つ $o=0$ である化合物は、既存レジスト材料の一つであるポリヒドロキシスチレン樹脂である。並びに、構造式(2)に示される $\phi$ がベンゼン環であり、 $o=1$ であり、 $R^1$ がメチル基である化合物は、既存レジスト材料の一つであるノボラック樹脂である。

【0027】構造式(1)に示される化合物、並びに構造式(2)に示される化合物は、既存レジスト材料と比較すると、高分子材料を構成する原子に占める炭素原子及び水素原子の割合が増加している。

【0028】言い換えると、レジスト層を構成する上記高分子材料は、高分子材料を構成する原子に占める酸素原子の割合が相対的に少ないので、高分子材料全体の極紫外線EUVの波長領域の吸収が抑えられている。

【0029】このように、レジスト層を構成する材料として、上記基本骨格を有しており、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張した高分子材料、構造式(1)に示される化合物、並びに構造式(2)に示される化合物のうち少なくとも1つを用いることにより、極紫外線波長での吸収係数の低い高分子材料を提供することができる。

【0030】ただし、炭素原子や水素原子の割合を増加させることによって、レジスト材料全体の密度が著しく増加してしまうと、逆に極紫外線波長の吸収係数が増大してしまう可能性がある。

【0031】しかしながら、本発明者等が種々検討したところ、レジスト層を構成する高分子材料として、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張した高分子材料、構造式(1)で示される化合物、並びに構造式(2)で示される化合物のうち、少なくとも1つを用いた場合であっても、レジスト材料全体の密度の著しい増加は起こらず、極紫外線波長の吸収係数の低下を有効に利用することが可能であることが判明した。

【0032】本発明においてレジスト層を構成する高分子材料は、露光波長域における線吸収係数が $3.80\mu^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $3.70\mu^{-1}$ 以下であることがより好ましい。

【0033】線吸収係数が $3.80\mu^{-1}$ 以下の場合、レジスト層の透過率は、膜厚が $300\text{nm}$ の場合で約30%以上の十分高い値となる。線吸収係数が $3.80\mu^{-1}$ を越えて、これよりも透過率の値が小さくなると、照射した光がレジスト層の下部まで十分には達せず、良好な矩形のレジストパターンを生成することができなくなる虞れがある。

【0034】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について説明する。

#### 【0035】線吸収係数の理論導出

本発明者等は、以下に述べる方法に従って、高分子材料の波長 $13\text{nm}$ での線吸収係数の理論導出を行った。

【0036】高分子材料の波長 $13\text{nm}$ での線吸収係数の理論導出にあたっては、各原子1つあたりの波長 $13\text{nm}$ での吸収係数と、高分子材料の密度が必要になる。

【0037】各原子1つあたりの波長 $13\text{nm}$ での吸収係数としては、Atomic Data and Nuclear Tables (Henke, B.L.; Gullikson, E.M.; Davis, J.C 1993, 54, 181)において与えられた値を用いた。

【0038】PMMA (ポリメチルメタクリレート) に関しては、この値と密度の実験値から求められる波長 $1$

$3\text{nm}$ での線吸収係数が、実験値と非常に良く一致することが知られている[J. Vac. Sci. Technol. B (Kubiak, G. D.; Kneedler, E.M.; Hwang, R.Q.; Schulberg, M.T.; Berger, K.W.; Bjorkholm, J.E.; Mansfield, W.M. 1992, 10, 2593) ]。

【0039】高分子材料の密度の予測には、Biceranoの理論を適用した(Bicerano, J. Predictions of Properties of Polymers from their Structures, Marcel Dekker: New York, 1993)。

【0040】これは、グラフ理論の一種であり、高分子の構造と多くの物性の相関を与える手法である。この手法で計算された高分子の密度の誤差は、平均で2.2%であることが知られている。このため、波長 $13\text{nm}$ での線吸収係数の予測の精度も平均で誤差2.2%である。

【0041】密度の実際の計算は、米国サンディエゴ州のMSI社作成のソフトウェア“POLYMER”の中のモジュール“Synthia”を用いた。使用した計算機は、ダイキン工業社製のワークステーション“Octane”である。

【0042】＜実施例1＞ポリヒドロキシスチレン樹脂を基本骨格となる高分子(既存レジスト材料)とし、その芳香族環部の $\pi$ 電子系を拡張したとき、具体的にはベンゼン環部をナフタレン環で置換した化合物(ポリビニルナフトール)を以下に示すようにして合成した。

【0043】まず、1-ビニル-4-アセトキシナフタレンを $100\text{g}$ と、アゾビスイソブチロニトリルとを $500\text{ml}$ の脱水テトラヒドロフラン中に溶解させ、反応溶液を十分にアルゴン置換した後に、昇温させて $70^{\circ}\text{C}$ とし、この温度を維持した状態で攪拌を16時間行った。

【0044】次に、反応溶液を室温まで放冷した後に、5リットルの脱イオン水中に注ぎ、この時に生じる白色沈殿を濾取して乾燥させることで、ポリビニルナフタレンの祖ポリマーを得た。

【0045】そして、この祖ポリマーを、20%のジメチルアミノピリジンを含む $500\text{ml}$ のメタノール中に分散させ、 $45^{\circ}\text{C}$ で攪拌を行うことで、淡黄色である均一溶液を得た。この溶液を10リットルの脱イオン水中に注ぎ、この時に生じる白色沈殿を濾取し、テトラヒドロフラン/水から再沈殿を行うことで、ポリビニルナフトール $48\text{g}$ を得た。

【0046】また、ポリヒドロキシスチレン樹脂を基本骨格となる高分子(既存レジスト材料)とし、その芳香族環部の $\pi$ 電子系を拡張したとき、具体的にはベンゼン環部をアントラセン環で置換した化合物(ポリビニルヒドロキシアントラセン)を以下に示すようにして合成した。

【0047】まず、9-ビニル-10-アセトキシアントラセンを $140\text{g}$ と、アゾビスイソブチロニトリルと

を700mlの脱水テトラヒドロフラン中に溶解させ、反応溶液を十分にアルゴン置換した後に、昇温させて90℃とし、この温度を維持した状態で攪拌を24時間行った。

【0048】次に、反応溶液を室温まで放冷した後に、5リットルの脱イオン水中に注ぎ、この時に生じる白色沈殿を濾取して乾燥させることで、ポリビニルアントラセンの祖ポリマーを得た。

【0049】そして、この祖ポリマーを、20%のジメチルアミノピリジンを含む500mlのメタノール中に分散させ、45℃で攪拌を行うことで、淡黄色である均一溶液を得た。この溶液を10リットルの脱イオン水中に注ぎ、この時に生じる白色沈殿を濾取し、テトラヒドロフラン/水から再沈殿を行うことで、ポリビニルアントラセン75gを得た。

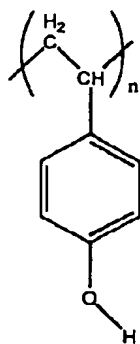
【0050】以上のようにして合成されたポリビニルナ

フトール（化合物2とする）及びポリビニルアントラセン（化合物5とする）の線吸収係数を計算により求めた。更に、ポリヒドロキシスチレン樹脂（化合物1とする）を基本骨格となる高分子（既存レジスト材料）とし、その芳香族環部のπ電子系を拡張したとき、具体的には、ベンゼン環部を置換ナフタレン環やアントラセン管や置換アントラセン環で置換した化合物の線吸収係数をそれぞれ計算により求めた。

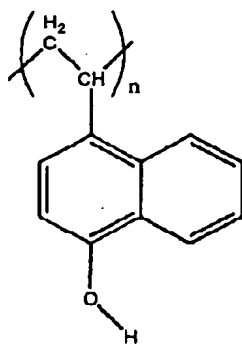
【0051】基本骨格となるポリヒドロキシスチレン樹脂（化合物1）及びナフタレン環で置換した化合物2、メチルナフタレン環で置換した化合物3、アントラセン環で置換した化合物4、5、エチルアントラセン環で置換した化合物6の構造は、下記の化5に示す通りである。

【0052】

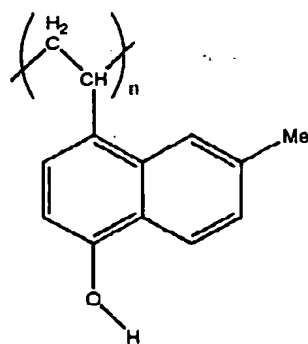
【化5】



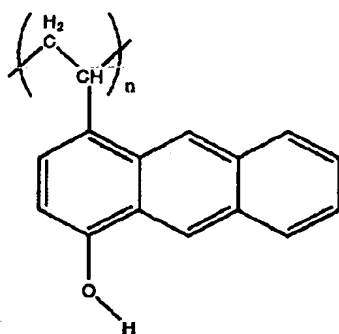
化合物 1



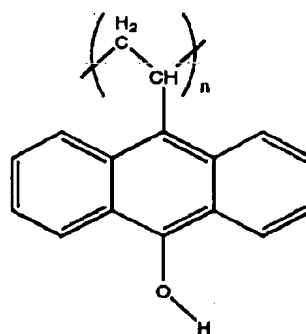
化合物 2



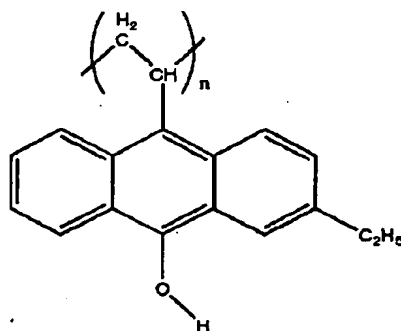
化合物 3



化合物 4



化合物 5



化合物 6

【0053】各化合物における線吸収係数（波長 13 nm）の計算結果を表 1 に示す。

【0054】

【表 1】

化合物	線吸収係数
化合物 1	$3.80 \mu\text{m}^{-1}$
化合物 2	$3.73 \mu\text{m}^{-1}$
化合物 3	$3.54 \mu\text{m}^{-1}$
化合物 4	$3.69 \mu\text{m}^{-1}$
化合物 5	$3.69 \mu\text{m}^{-1}$
化合物 6	$3.42 \mu\text{m}^{-1}$

【0055】表 1 から明らかなように、芳香族環を含む既存レジスト材料の芳香族環の  $\pi$  電子系をより拡張することにより、波長 13 nm での線吸収係数が低下して  $3.80 \mu\text{m}^{-1}$  以下となることがわかる。特に、ポリヒド

ロキシスチレン樹脂のベンゼン環部をメチルナフタレン環で置換した化合物 3、アントラセン環で置換した化合物 4、5、エチルアントラセン環で置換した化合物 6 は、線吸収係数が  $3.70 \mu\text{m}^{-1}$  以下となることがわかる。

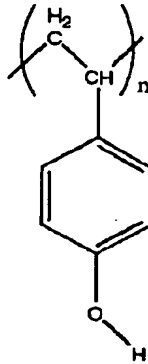
【0056】＜実施例 2＞ポリヒドロキシスチレン樹脂を基本骨格となる高分子（既存レジスト材料）とし、構造式（1）で示される化合物において、 $\phi$  がナフタレン環であり、且つ  $\alpha = 0$  である化合物（ポリビニルナフトール）は、上述のようにして作製された化合物 2 と同様の化合物である。

【0057】そこで、ポリビニルナフトール（化合物 2）、基本骨格となるポリヒドロキシスチレン樹脂（化合物 1）、及び構造式（1）で示される種々の化合物に

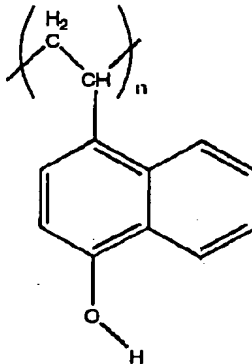


ついて線吸収係数をそれぞれ計算により求めた。

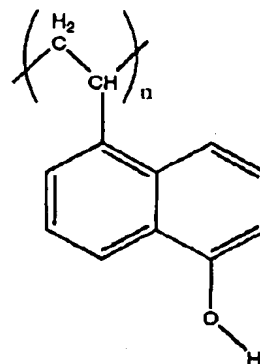
【0058】基本骨格となるポリヒドロキシステレン樹脂（化合物1）、 $\phi$ がナフタレン環である化合物2、7、8、 $\phi$ がアントラセン環である化合物9の構造は、



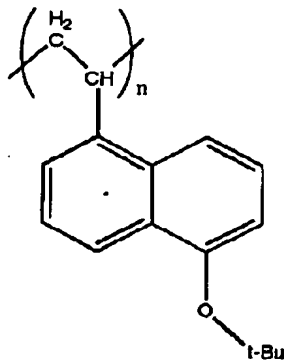
化合物1



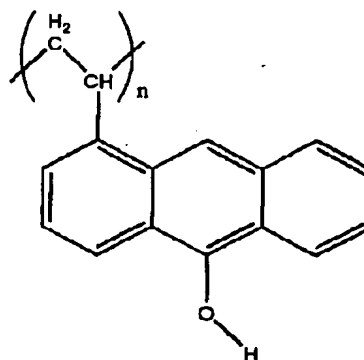
化合物2



化合物7



化合物8



化合物9

【0060】各化合物における線吸収係数（波長13nm）の計算結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

化合物	線吸収係数
化合物1	$3.80 \mu\text{m}^{-1}$
化合物2	$3.73 \mu\text{m}^{-1}$
化合物7	$3.73 \mu\text{m}^{-1}$
化合物8	$3.15 \mu\text{m}^{-1}$
化合物9	$3.69 \mu\text{m}^{-1}$

【0062】表2から明らかなように、構造式（1）で示される化合物をレジスト材料として用いることにより、波長13nmでの線吸収係数が低下して $3.80 \mu\text{m}^{-1}$ 以下となることがわかる。特に、化合物8及び9は、線吸収係数が $3.70 \mu\text{m}^{-1}$ 以下となることがわかる。

【0063】＜実施例3＞ノボラック樹脂を基本骨格となる高分子（既存レジスト材料）とし、その芳香族環部の $\pi$ 電子系を拡張したとき、具体的にはベンゼン環部を

下記の化6に示す通りである。

【0059】

【化6】

ナフタレン環で置換した化合物を、以下に示すようにして合成した。

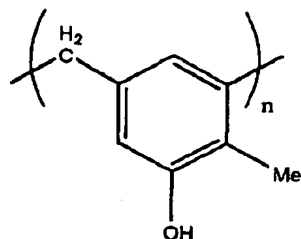
【0064】先ず、メチルナフトールを150gと、37%ホルムアルデヒド水溶液を75gと、35%濃塩酸を0.1mlとを混合し、加熱して85℃とし、攪拌を120分間行った。

【0065】次に、反応溶液を室温まで放冷して樹脂を沈殿させた。そして、樹脂を洗浄するために、応溶液の上層を傾斜除去した後純水を加える操作を3回繰り返した。この操作の後に、装置内を85℃とした真空乾燥機を用いて樹脂を乾燥させることで、ノボラック樹脂のベンゼン環部をナフタレン環で置換した化合物を155g得た。

【0066】以上のようにして合成された樹脂（化合物12とする）の線吸収係数を計算により求めた。また、ノボラック樹脂（化合物10又は11とする）を基本骨格となる高分子（既存レジスト材料）とし、その芳香族環部の $\pi$ 電子系を拡張したとき、具体的にはベンゼン環

部をアントラセン環で置換したときの線吸収係数をそれぞれ計算により求めた。

【0067】基本骨格となるノボラック樹脂（化合物10、11）及びナフタレン環で置換した化合物12、ア

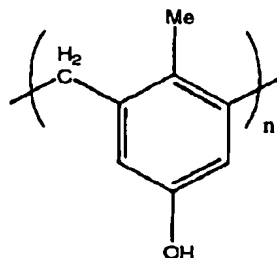


化合物10

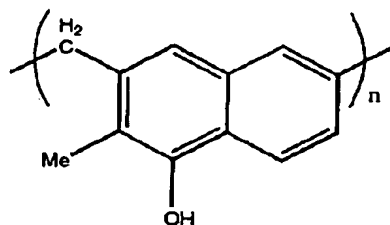
ントラセン環で置換した化合物13の構造は、下記の化7に示す通りである。

【0068】

【化7】



化合物11



化合物12

【0069】各化合物における線吸収係数（波長13nm）の計算結果を表3に示す。

【0070】

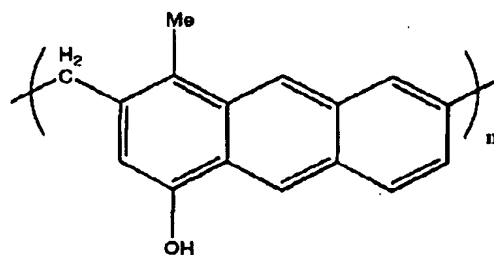
【表3】

化合物	線吸収係数
化合物10	$3.71 \mu\text{m}^{-1}$
化合物11	$3.71 \mu\text{m}^{-1}$
化合物12	$3.67 \mu\text{m}^{-1}$
化合物13	$3.64 \mu\text{m}^{-1}$

【0071】表3から明らかなように、芳香族環を含む既存レジスト材料の芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張することにより、波長13nmでの線吸収係数が低下することがわかる。また、芳香族環の $\pi$ 電子系を拡張した高分子材料は、何れも、線吸収係数が $3.70 \mu\text{m}^{-1}$ 以下となることがわかる。

【0072】＜実施例4＞ノボラック樹脂を基本骨格となる高分子（既存レジスト材料）とし、構造式（2）で示される化合物において、 $\phi$ がナフタレン環であり、 $\phi = 1$ であり、 $R^2$ がメチル基である化合物を以下に示すようにして合成した。

【0073】まず、メチルナフトールを150gと、3



化合物13

7%ホルムアルデヒド水溶液を75gと、35%濃塩酸を0.1mlとを混合し、加熱して85℃とし、攪拌を120分間行った。

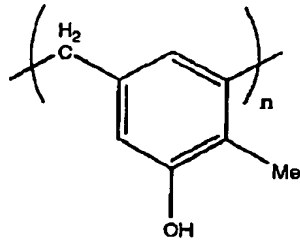
【0074】次に、反応溶液を室温まで放冷して樹脂を沈殿させた。そして、樹脂を洗浄するために、応溶液の上層を傾斜除去した後に純水を加える操作を3回繰り返した。この操作の後に、装置内を85℃とした真空乾燥機を用いて樹脂を乾燥させることで、ノボラック樹脂のベンゼン環部をナフタレン環で置換した化合物を155g得た。

【0075】以上のようにして合成され樹脂（化合物14とする）の線吸収係数を計算により求めた。更に、ノボラック樹脂（化合物10とする）、及び構造式（2）で示される化合物について、線吸収係数をそれぞれ計算により求めた。

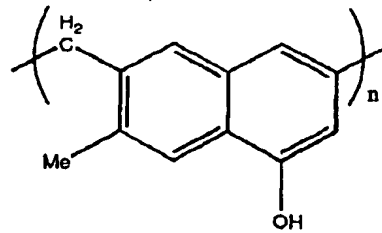
【0076】基本骨格となるノボラック樹脂（化合物10）、 $\phi$ がナフタレン環である化合物14、 $\phi$ がアントラセン環である化合物15の構造は、下記の化8に示す通りである。

【0077】

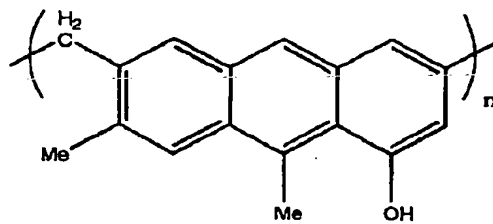
【化8】



化合物 10



化合物 14



化合物 15

【0078】各化合物における線吸収係数（波長 13 nm）の計算結果を表 4 に示す。

【0079】

【表 4】

化合物	線吸収係数
化合物 10	$3.71 \mu\text{m}^{-1}$
化合物 14	$3.67 \mu\text{m}^{-1}$
化合物 15	$3.49 \mu\text{m}^{-1}$

【0080】表 4 から明らかなように、構造式 (2) で示される化合物をレジスト材料として用いることにより、波長 13 nm での線吸収係数が低下することがわか

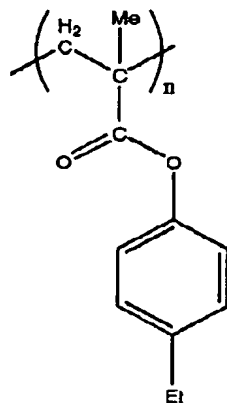
る。

【0081】＜実施例 5＞アクリル樹脂（化合物 16）を基本骨格となる高分子（既存レジスト材料）とし、その芳香族環部の  $\pi$  電子系を拡張したとき、具体的にはベンゼン環部をアントラセン環で置換したときの線吸収係数をそれぞれ計算により求めた。

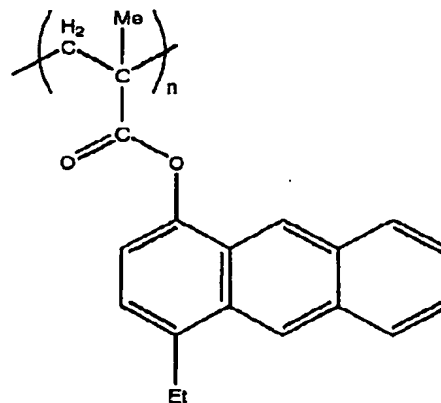
【0082】基本骨格となるアクリル樹脂（化合物 16：ポリ（エチルフェニルメタクリレート））及びアントラセン環で置換した化合物 17 の構造は下記の化 9 に示す通りである。

【0083】

【化 9】



化合物 16



化合物 17

【0084】各化合物における線吸収係数（波長 13 nm）の計算結果を表 5 に示す。

【0085】

【表 5】

化合物	線吸収係数
化合物16	$3.79 \mu\text{m}^{-1}$
化合物17	$3.70 \mu\text{m}^{-1}$

【0086】表5から明らかなように、芳香族環を含む既存レジスト材料の芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張することにより、波長13nmでの線吸収係数が低下することがわかる。また、芳香族環の $\pi$ 電子系を拡張した化合物17は、線吸収係数が $3.70 \mu\text{m}^{-1}$ 以下となることがわかる。

【0087】以上のように、レジスト層を構成する高分子材料は、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張した高分子材料、構造式(1)に示される化合物、並びに構造式(2)に示される化合物のうち少なくとも1つを用いられることにより、既存のレジスト材料における波長13nmでの線吸収係数と比較すると、その線吸収係数が低下することがわかる。

【0088】即ち、高分子材料として、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張した高分子材料、構造式(1)に示される化合物、並びに構造式(2)に示される化合物のうち少なくとも1つを用いることにより、より好適な、透明性の高いレジスト材料を得ることができるのである。

【0089】なお、上記の実施例においては、高分子としてポリヒドロキシスチレン樹脂、ノボラック樹脂、アクリル樹脂を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、例えばその他のシロキサン系高分子、シラン系高分子、ビニル系高分子、ポリイミド系高分子、フッ素系高分子等についても、芳香族環が含まれる高分子である場合には適用可能である。

【0090】また、芳香族環の $\pi$ 電子系の拡張についても、実施例のものに限らず、より $\pi$ 電子系を拡張するよ

うな置換であれば、例えば置換ピレン環、置換ピリジン環、置換ピラン環、置換ピラジン環、置換ピロール環等を用いてもよい。

【0091】また、上記の実施例においては、構造式(1)における置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、並びに構造式(2)における置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ として、水素原子若しくはメチル基、又はブチル基を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、エーテル基、置換エーテル基、エステル基、置換エステル基、ハロゲン原子等を用いても良い。

【0092】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明において、レジスト層を構成する高分子材料は、芳香族環を含む既存レジスト材料における芳香族環の $\pi$ 電子系をより拡張して極紫外線の波長領域での光透過率を高めた高分子材料、構造式(1)に示される化合物、並びに構造式(2)に示される化合物のうち少なくとも1つを用いるので、極紫外線の波長領域での光透過率が高められている。従って、この高分子材料をレジスト層に用いることにより、より良い形状のレジストパターンを得ることができ、これまで以上の極微細加工が可能になる。

【0093】また、極紫外線(EUV)リソグラフィープロセスにおいて、高い透明性を有する高分子材料を用いることにより、レジスト層の膜厚を厚くすることが可能であり、レジスト層のエッチング耐性を向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ド(参考)

H 0 1 L 21/30

5 3 1 E

(72)発明者 矢野 映

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AB16 AC03  
AC05 AD01 AD03 CB14 CB17  
CB29 CB41 CB51  
5F046 AA07 AA08 CA08